

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-264038

(43)公開日 平成8年(1996)10月11日

(51)Int.Cl. ⁶	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
H 01 B 12/00	Z A A		H 01 B 12/00	Z A A
C 08 G 61/00	N L F		C 08 G 61/00	N L F
61/12	N L J		61/12	N L J
C 08 L 101/00	L T B		C 08 L 101/00	L T B
H 01 B 13/00	5 6 5		H 01 B 13/00	5 6 5 E
審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 4 頁) 最終頁に続く				

(21)出願番号 特願平7-69202

(22)出願日 平成7年(1995)3月28日

(71)出願人 590003331

吉野 勝美

大阪府岸和田市尾生町166-3

(71)出願人 000002093

住友化学工業株式会社

大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号

(72)発明者 吉野 勝美

大阪府岸和田市尾生町166-3

(72)発明者 アンバー A. ザキードフ

ウズベキスタン共和国タシケント市ツラブ

ツラ ストリート16-22

(74)代理人 弁理士 久保山 隆 (外1名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 超伝導複合体とその製造方法

(57)【要約】

【目的】超伝導材料に可撓性を付与し、取り扱いを容易とし、加工性、成型性も付与し、更に新たな性能、機能をも持たせる様、導電性高分子を組み合わせた超伝導複合体を提供する。

【構成】〔1〕導電性高分子と複数の種類のドーハントを含む超伝導複合体。

〔2〕複数の種類のドーハントのそれぞれがそれ自体では超伝導性を示さないドーハントであることを特徴とする〔1〕記載の超伝導複合体。

〔3〕複数の種類のドーハントがフラーレンとアルカリ金属及び／又はアルカリ土類金属であることを特徴とする〔1〕または〔2〕記載の超伝導複合体。

〔4〕フラーレンがドーピングされてなる導電性高分子にアルカリ金属及び／又はアルカリ土類金属をドーピングすることを特徴とする〔3〕記載の超伝導複合体の製造方法。

【特許請求の範囲】

【請求項1】導電性高分子と複数の種類のドーハントとを含む超伝導複合体。

【請求項2】複数の種類のドーハントのそれぞれがそれ自体では超伝導性を示さないドーハントであることを特徴とする請求項1記載の超伝導複合体。

【請求項3】複数の種類のドーハントがフラー・レンとアルカリ金属及び、又はアルカリ土類金属であることを特徴とする請求項1または2記載の超伝導複合体。

【請求項4】フラー・レンがドーピングされてなる導電性高分子にアルカリ金属及び、又はアルカリ土類金属をドーピングすることを特徴とする請求項3記載の超伝導複合体の製造方法。

【請求項5】アルカリ金属及び、又はアルカリ土類金属をドーピングしたフラー・レンを導電性高分子にドーピングすることを特徴とする請求項3記載の超伝導複合体の製造方法。

【請求項6】フラー・レンがC₆₀又はC₇₀誘導体であることを特徴とする請求項3記載の超伝導複合体。

【請求項7】フラー・レンがC₆₀又はC₇₀誘導体であることを特徴とする請求項1または5記載の超伝導複合体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【産業上の利用分野】本発明は導体、電気機器、エレクトロニクス素子、センサー等に有用な超伝導複合体に関する。

【0 0 0 2】

【従来の技術】現在、画期的な性能、機能を有する導体及び様々な電気機器、エレクトロニクス素子用として超伝導材料の利用が進められており、主としてNbTi、Nb₃Sn、Nb₃G₄を始めとする無機金属系超伝導体及び遷移金属酸化物を始めとするセラミック超伝導体等が利用されようとしている。これら無機系材料からなる超伝導体は転移温度が比較的低いという問題以外に可撓性に劣るという課題が残っている。また、近年有機系超伝導体として電荷移動錯体型物質及びC₆₀等のフラー・レンの蒸着膜や結晶等の超伝導体が見出されて注目されている。特に、C₆₀にアルカリ金属、アルカリ土類金属をドーピングした超伝導体は有機系超伝導体の中では比較的高い超伝導転移温度を有しているが、やはり、可撓性に劣り、取り扱いが容易でないという課題を残している。従って、実用材料としては、まだ利用できるとは云い難い。以上述べた様に、特にC₆₀にアルカリ金属、アルカリ土類金属をドーピングした超伝導体等は蒸着膜又は単結晶として用いられるので、脆く、可撓性もなく、非常に取り扱いにくい。

【0 0 0 3】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、超伝導材料に可撓性を付与し、取り扱いを容易とし、加工性、成型

性も付与し、更に新たな性能、機能をも持たせた超伝導複合体を提供するものである。

【0 0 0 4】

【課題を解決するための手段】本発明者等は、上記の課題を解決するため、導電性高分子と呼ばれる共役系の発達した高分子と複数の種類のドーハントとを複合化することにより、以下の検討や考察を通じて、導電性高分子と複数のドーハントとを含む超伝導複合体であり、しかも可撓性、機械的強度、加工性及び成型性に優れた超伝導複合体を見出すに至った。

【0 0 0 5】すなわち本発明は次に記す発明である。

〔1〕導電性高分子と複数の種類のドーハントとを含む超伝導複合体。

〔2〕複数の種類のドーハントのそれぞれがそれ自体では超伝導性を示さないドーハントであることを特徴とする〔1〕記載の超伝導複合体。

〔3〕複数の種類のドーハントがフラー・レンとアルカリ金属及び、又はアルカリ土類金属であることを特徴とする〔1〕または〔2〕記載の超伝導複合体。

〔4〕フラー・レンがドーピングされてなる導電性高分子にアルカリ金属及び、又はアルカリ土類金属をドーピングすることを特徴とする〔3〕記載の超伝導複合体の製造方法。

〔5〕アルカリ金属及び、又はアルカリ土類金属をドーピングしたフラー・レンを導電性高分子にドーピングすることを特徴とする〔3〕記載の超伝導複合体の製造方法。

〔6〕フラー・レンがC₆₀又はC₇₀誘導体であることを特徴とする〔3〕記載の超伝導複合体。

〔7〕フラー・レンがC₆₀又はC₇₀誘導体であることを特徴とする〔4〕または〔5〕記載の超伝導複合体の製造方法。

【0 0 0 6】以下、本発明の導電性高分子と複数のドーハントとを主要構成成分とする超伝導複合体について詳細に説明する。本発明の超伝導複合体においては、導電性高分子が該超伝導複合体の主要な構成成分となるため、可撓性、機械的強度、加工性、成型性を該超伝導複合体に付与することが可能となり、また、この導電性高分子が不安定なドーハントであっても、それを保護する役目を果たし、更に、複数のドーハントを複合化することで、單一のドーハントでは超伝導体とならない場合であっても導電性高分子とドーハント間、さらには異なるドーハント間の電子的相互作用の結果、超伝導性を発現するに至る。しかし、このような相互作用が母体の導電性高分子中に生ずることから、例えばドーハント間の相互作用で生ずる超伝導性が耐環境性という面から不安定な系であっても、安定に複合体が形成されることになる。さらに、このドーハントは必ずしも分子又は原子単独でドーピングされる必要はない、クラスターを形成してもよい。その結果、クラスター間又はドーハント分子間、

ドーハント分子ードーハント原子間の相互作用に導電性高分子の電子状態が関与することによって、新規な超伝導特性を付与することが可能となる。

【0007】本発明に用いられる導電性高分子は、其役系の発達した主鎖を有する高分子であり、多量に存在する電子が高い導電性を与えるものである。一般的には0.5~3.5電子モル/(eV)程度の禁止帯幅を有し、絶縁体又は半導体の性質を示すが、ドーピングによって絶縁体-金属転移を生じ、高ドーピング状態では金属的性質を示すものが好適に利用できる。このような導電性の変化は導電性高分子とドーピングされたトーパントの間に特徴的な電子的相互作用が生じるためである。ここで、導電性高分子と電子的な相互作用を示す分子や原子をドーパントと称する。即ち、導電性高分子は様々なトーパントがドーピングできるというところに最も大きな特色の一つがある。

【0008】本発明に用いることのできる導電性高分子としては、ポリアセチレン、ポリ-p-フェニレン、ポリチオフェン、ポリビロール、ポリ-p-フェニレンヒニレンを始めとする其役系の発達した主鎖構造を有する多くの種類の高分子及びそれらの誘導体があるが、本発明はこれら特定の構造の導電性高分子に限定されるものではない。導電性高分子の例としては多くの成書に示されている(例えば吉野勝美編著「導電性高分子の基礎と応用」(株)アイビーシー、1988)。

【0009】これら導電性高分子の中で、成型性や加工性の観点から、可溶性中間体を経て得られるものやそれ自体が可溶性であるものが好ましい。具体的な例として、可溶性中間体を経て得られるものでは、ポリアセチレン、ポリ-p-フェニレン、ポリ-1-p-フェニレンヒニレン及びそれらの誘導体が例示される。また、それ自体が可溶性であるものではポリ-1-p-フェニレン、ポリチオフェン、ポリビロールやポリ-1-p-フェニレンヒニレンに少なくとも一つの置換基が置換したもののが例示される。置換基としては炭素数1から22までのアリキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリール基、アルキルアリール基、またはアルコキシアリール基が例示され、好ましくは炭素数4以上22以下の基が例示される。置換基の置換位置としては芳香環や複素環を構成する炭素原子であり主鎖の結合位置にない炭素原子上、また、オルヒロールでは複素環を構成する炭素原子上、又はポリ-p-フェニレンヒニレンではヒニレン基の炭素原子上である。置換基の数については導電性高分子の溶解性が良好ならば特に制限はないが、通常、少なくとも一つあればよい。

【0010】また、トーパントとしてもドーピングの結果、導電性高分子と複数の種類のトーパントを含む複合体が超伝導性を示しさえすれば、何も特定の分子、原子等に限定されるものではない。例えば、本発明に有効なドーハントとして、(1) フラー-レンと(2) アルカリ

金属及び、又はアルカリ土類金属が例示される。まず、フラー-レンについて説明すれば、フラー-レンは炭素原子のみからなる分子であり、C₆₀では60個の炭素がサッカーボール状に結合している(例えば吉野勝美著「フラー-レン」、産業図書、平成1年)。本発明に用いられるフラー-レンは、Nature 347巻、354ページ(1990年)に開示された方法などで得られる。例えば、黒鉛電極を用い、1~100mmHgのヘリウム雰囲気でアーク放電し、得られた煤から溶媒抽出してカラム分離精製することにより得られる。フラー-レンのうちで、C₆₀、C₇₀又はその誘導体が好ましく、C₆₀又はその誘導体が特に好ましい。

【0011】このC₆₀等のフラー-レンはそれ単独では超伝導性を示さないが、K、Rb等のアルカリ金属又はアルカリ土類金属のトーピングにより超伝導性を示すことが知られている。しかし、アルカリ金属やアルカリ土類金属単独での超伝導性は知られていない。また、アルカリ金属やアルカリ土類金属は導電性高分子のトーパントとして作用することが知られている。一方、従来トーパントに対するホットと考えられていたC₆₀が逆に導電性高分子に対するトーパントとして利用できることが見出された(例えば、吉野勝美、炭素160巻(1993)、290頁)。

【0012】本発明でフラー-レンと組み合わせて用いるトーパントとしては、アルカリ金属、アルカリ土類金属が例示される。これらの金属は単独でもよいが、複数の金属を組み合わせて用いてもよい。

【0013】本発明の導電性高分子と複数の種類のトーパントとを含む超伝導複合体で用いるトーパントの量としては、超伝導の転移温度や臨界電流密度等により変化するが、一般的には、トーパント総量は複合体の8.0モル%以下1モル%以上であり、好ましくは、5.0モル%以下2モル%以上である。トーパント間での量は超伝導の発現性で適宜決めればよい。

【0014】導電性高分子にフラー-レンをトーピングし、更にそれにアルカリ金属及び、又はアルカリ土類金属をトーピングすることにより超伝導性が発現する。その場合、アルカリ金属やアルカリ土類金属等はフラー-レンにトーピングされているだけでなく、導電性高分子にもトーピングされ、フラー-レン及びアルカリ金属やアルカリ土類金属等のトーピング量によっては超伝導クラスターが形成される。フラー-レンとアルカリ金属又はアルカリ土類金属をトーピングしたのち、導電性高分子にトーピングする方法が挙げられる。

【0015】トーパントの一つがフラー-レンの場合の導電性高分子と複数の種類のトーパントの超伝導複合体の製造方法としては、導電性高分子にフラー-レンをトーピングしたものに、アルカリ金属及び、又はアルカリ土類金属をトーピングする方法や、フラー-レンにアルカリ金属又はアルカリ土類金属をトーピングしたのち、導電性高分子にトーピングする方法が挙げられる。

【0016】ドーピング方法としては、公知の方法で得ることができるが、化学ドーピング、電解ドーピング、光ドーピング、イオノイシフランテーション等の手法が開示される。さらに、可溶性中間体法で得られる導電性高分子や可溶性導電性高分子の場合には、溶液中で導電性高分子とドーバントとを混合することで、又は可溶性中間体では中間体とドーバントを混合し、さらに導電性高分子に変換することで、導電性高分子-ドーバント複合体を作成することもできる。

【0017】

【実施例】以下、実施例をもって本発明の詳細な例を示すが、本発明はこれら本実施例に限定されるものではない。

実施例1

特開平1-79217号公報の実施例6で、2、5-ジハプチル-*p*-キシリレンシプロミドの代わりに2、5-ジハブチルオキシ-*p*-キシリレンシプロミドを用いて、導電性高分子の一つであるホリ(2、5-ジハブチルオキシ-*p*-フェニレンヒニレン) (以下、HO-PPVと記すことがある、)を合成した。フラー-レンの一つとして、C₆₀はグラファイト電極を用いてアーケ放電法により作製したものを用いた〔サイエンスラボラトリー(株)から購入〕。

【0018】10ccのトルエンに330mgのHO-PPVを溶かした溶液と20ccのトルエンに3.6mgのC₆₀を溶かした溶液とを混合した後、キャスティングし、HO-PPVにC₆₀を5モル%ドーピングしたフレキシブルなフィルムを作製した。比較のためにC₆₀をドーピングしていないHO-PPVフィルムも作製した。このフィルムに2ゾーン温度法によりカリウム(K)をドーピングした。即ち、バイレックス管中にフ

ィルムとカリウム金属を真空封入し、フィルムを240°C、カリウムを220°Cに保ち、48時間保持し、フィルムへのカリウムドーピングを行なった。得られた二重ドーピングフィルムのLFS(低周波マイクロ波吸収)及びSQUIDの測定を行なった。

【0019】その結果、17Kで超伝導転移が生ずることを見出した。なお、C₆₀をあらかじめドーピングしていないフィルムにカリウムドーピングしても超伝導性は発現しなかった。

【0020】実施例2

3-ヘキシリチオフェンを塩化第二鉄を用いて重合した導電性高分子であるホリ(3-ヘキシリチオフェン)を166mg取り、10ccのトルエンに溶かした。また、C₆₀ 3.6mgを20ccのトルエンに溶かし、これらの溶液を混合し、5モル%ドーピングしたフレキシブルな複合フィルムを作製した。実施例1と同様に真空中でホリ(3-ヘキシリチオフェン)-C₆₀複合フィルムを130°C、カリウムを120°Cに保ってドーピングした。フィルムのLFS及びSQUIDによる測定を行ない超伝導転移温度が1.6Kであることを確認した。

【0021】

【発明の効果】本発明の導電性高分子と複数の種類のドーバントを含む超伝導複合体は導電性高分子が有する可撓性、成型性、加工性と同様の特性を有している。また、導電性高分子により、環境に対して安定化された超伝導性を示す。このように、本発明の超伝導複合体は可撓性、成型性、加工性に優れ、容易に作成でき、しかも安定であるので、高性能、高機能な導体、電気機器、エレクトロニクス素子、センサー等に好ましく使用できる。

フロントページの続き

6D Int Cl 6
/ C 01 B 31/02 識別記号 序内整理番号
101

F I
C 01 B 31/02 技術表示箇所
101 Z

(72) 発明者 大西 敏博

茨城県つくば市北原6 住友化学工業株式会社内